

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553424号
(P3553424)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B O 1 J 37/02

B O 1 J 37/02

3 O 1 F

B O 1 D 53/86

B O 1 J 23/44

A

B O 1 J 23/44

F O 1 N 3/28

3 O 1 P

F O 1 N 3/28

B O 1 D 53/36

C

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-175069
 (22) 出願日 平成11年6月22日(1999.6.22)
 (65) 公開番号 特開2001-871(P2001-871A)
 (43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)
 審査請求日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 土方 俊彦
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

審査官 繁田 えい子

(56) 参考文献 特開昭62-191048(JP, A)
 実開昭53-133860(JP, U)
 実開昭50-048858(JP, U)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体、セラミックハニカム触媒担体及びこれらを用いたセラミックハニカム触媒コンバータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒担持前のセラミックハニカム構造体の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料を付着させてなり、前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、前記触媒の $5.3/7.3 \sim 8.0/7.3$ 倍の熱膨張率を有するセラミックハニカム構造体。

【請求項2】

前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、 γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 、ムライトのいずれか1つを主成分とする請求項1に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項3】

前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、防水性である請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項4】

セラミックハニカム構造体の隔壁厚さが、 0.12 mm 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項5】

セラミックハニカム触媒担体の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料を付着させてなり、前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、前記触媒の $5.3/7.3 \sim 8.0/7.3$ 倍の熱膨張率を有するセラミックハニカム触媒担体。

【請求項6】

前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、 γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 、ムライト

10

20

のいずれか 1 つを主成分とする請求項 5 に記載のセラミックハニカム触媒担体。

【請求項 7】

セラミックハニカム構造体の隔壁厚さが、0.12 mm 以下である請求項 5 又は 6 に記載のセラミックハニカム触媒担体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 に記載のセラミックハニカム構造体を、メタルケース内に保持材で固定した後、触媒担持させてなることを特徴とするセラミックハニカム触媒コンバータ。

【請求項 9】

保持材が、非膨脹性セラミック繊維マットである請求項 8 に記載のセラミックハニカム触媒コンバータ。

10

【請求項 10】

請求項 5 ~ 7 に記載のセラミックハニカム触媒担体を、メタルケース内に保持材で固定させてなることを特徴とするセラミックハニカム触媒コンバータ。

【請求項 11】

保持材が、非膨脹性セラミック繊維マットである請求項 10 に記載のセラミックハニカム触媒コンバータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関等から排出される有害燃焼ガス浄化装置である触媒コンバータに関し、更に詳細には、セラミックハニカム構造体、セラミックハニカム触媒担体及びこれらを用いたセラミックハニカム触媒コンバータに関する。

20

【0002】

【従来の技術】

現在、セラミックハニカム触媒コンバータは、自動車用排ガス浄化装置として広く使用されている（図 3 参照）。

近年の環境問題から、より一層の排ガス規制強化に伴い、エンジン始動直後の排ガス温度の低い、いわゆるコールドスタート時においても触媒を機能させる必要に迫られている。このため、触媒担体（セラミックハニカム触媒担体）の隔壁厚さを、従来の 1/2 ~ 1/6 まで薄くすることにより、触媒担体の熱容量を下げ、触媒担体の昇温を早めるとともに、圧力損失によるエンジン性能の低下を防ぐことが行われている。

30

【0003】

しかしながら、上記の触媒担体は、触媒が担持された外周壁内側と、触媒が担持されていない外周壁外側との熱膨脹差が大きくなるため、実使用時における高温の排ガスにより、触媒担体の外周部にクラックが生じ易く、更に熱的・機械的に使用条件が厳しい場合、外周部のクラックが触媒担体内部に進展し、触媒担体の破損や触媒機能を失ってしまうという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、実使用時におけるセラミックハニカム触媒担体の外周部で発生するクラックを防止することにより、セラミックハニカム触媒担体の破損を確実に防止することができるセラミックハニカム構造体、セラミックハニカム触媒担体及びこれらを用いたセラミックハニカム触媒コンバータを提供することにある。

40

【0005】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明によれば、触媒担持前のセラミックハニカム構造体の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨脹率を有する材料を付着させてなり、前記触媒とほぼ同等の熱膨脹率を有する材料が、前記触媒の 5.3 / 7.3 ~ 8.0 / 7.3 倍の熱膨脹率を有するセラミックハニカム構造体が提供される。

50

このとき、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料は、防水性であることが好ましい。

【0006】

また、本発明によれば、セラミックハニカム触媒担体の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料を付着させてなり、前記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、前記触媒の5.3/7.3~8.0/7.3倍の熱膨張率を有するセラミックハニカム触媒担体が提供される。

【0007】

尚、本発明では、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、 γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 、ムライトのいずれか1つを主成分とすることが好ましい。

また、本発明では、セラミックハニカム構造体の隔壁厚さが、0.12mm以下であることが好ましい。 10

【0008】

次に、本発明によれば、上記セラミックハニカム構造体を、メタルケース内に保持材で固定した後、触媒担持させてなることを特徴とするセラミックハニカム触媒コンバータが提供される。

【0009】

また、本発明によれば、上記セラミックハニカム触媒担体を、メタルケース内に保持材で固定させてなることを特徴とするセラミックハニカム触媒コンバータが提供される。

【0010】

このとき、本発明で用いる保持材は、非膨脹性セラミック繊維マットであることが好ましい。 20

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のセラミックハニカム構造体は、図1に示すように、触媒担持前のセラミックハニカム構造体10の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料を付着させてなり、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、触媒の5.3/7.3~8.0/7.3倍の熱膨張率を有するものである。

【0012】

また、本発明のセラミックハニカム触媒担体は、図2に示すように、セラミックハニカム触媒担体25の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料を付着させてなり、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料が、触媒の5.3/7.3~8.0/7.3倍の熱膨張率を有するものである。 30

【0013】

このとき、上記触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料50の付着厚さtは、セラミックハニカム触媒担体の内部の隔壁に担持された触媒の厚さとほぼ同等の厚さでも良いが、セラミックハニカム触媒担体の外周壁の内側と外側との熱膨張率がほぼ等しくなるように決めることがより好ましい。

具体的には、コーージェライト製のセラミックハニカム構造体（隔壁厚さ：0.06mm、貫通孔：140個/cm²）に、Pd触媒（貴金属量：150g/ft³、ウォッシュコート量：200g/リットル）を担持した場合、セラミックハニカム構造体の外周全面に10~50μmの厚さで付着させることが好ましい。 40

【0014】

以上のことから、本発明のセラミックハニカム構造体又はセラミックハニカム触媒担体を用いることにより、セラミックハニカム触媒担体の外周壁の内側と外側における熱膨脹差をほぼ解消することができる。

これにより、実使用時におけるセラミックハニカム触媒担体の外周部に発生するクラックを防止することができるため、セラミックハニカム触媒担体の破損を確実に防止することができる。

【0015】

また、本発明のセラミックハニカム構造体を、キャニング構造体（触媒担持前のセラミッ 50

クハニカム構造体を予めメタルケース内に保持材で圧縮固定したもの)で用いる場合、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料は、防水性であることが好ましい。

これは、触媒担持工程で、セラミックハニカム構造体の外周部の隔壁を通し、保持材が吸水することにより、セラミックハニカム構造体の最外周のセルが触媒により目詰まりすることを抑制することができるからである。

【0016】

本発明で用いる触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料(触媒の $5.3/7.3 \sim 8.0/7.3$ 倍の熱膨張率を有する材料)は、ウォッシュコート(セラミックハニカム構造体の内部を活性アルミナ層で被膜形成するために用いるもの)の主成分である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱膨張率と同等又は近い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ムライトのいずれか1つを主成分とすることが好ましい。

10

また、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料(触媒の $5.3/7.3 \sim 8.0/7.3$ 倍の熱膨張率を有する材料)に防水性を付与する場合、水溶性アクリル系樹脂やポリエチレン系樹脂等を適宜添加することにより実現することができる。

【0017】

本発明は、セラミックハニカム構造体の隔壁厚さが薄い程、効果的であり、 0.12 mm 以下であるものに適用することが好ましい。

これは、隔壁厚さが薄い程、セラミックハニカム構造体の外周部にクラックが発生しやすいためである。

【0018】

20

次に、本発明のセラミックハニカム触媒コンバータは、上記セラミック構造体を、メタルケース内に保持材で固定した後、触媒担持させてなるものである。

【0019】

また、本発明のセラミックハニカム触媒コンバータは、上記セラミックハニカム触媒担体を、メタルケース内に保持材で固定させてなるものである。

【0020】

ここで、本発明は、セラミックハニカム触媒コンバータに用いる保持材が、非膨脹性セラミック繊維マットであるものに適用することが好ましい。

これは、従来の膨脹性保持材と比較して、保持圧が $1/3 \sim 1/10$ と低く、セラミックハニカム構造体の外周面にクラックが発生しやすいためである。

30

【0021】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

(実施例1~3)

直径： 106 mm 、長さ： 114 mm 、隔壁厚さ： 0.06 mm 、貫通孔： $140\text{ 個}/\text{cm}^2$ 、熱膨脹係数： $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であるコーゼライト製のセラミックハニカム構造体をそれぞれ用意した。

上記セラミックハニカム構造体の内部に、 $200\text{ g}/\text{リットル}$ のウォッシュコートを用いて活性アルミナ層を被膜形成させた後、Pd触媒(貴金属量： $150\text{ g}/\text{ft}^3$)を担持した。

40

次に、上記セラミックハニカム構造体の外周壁外側全面に、表1に示す物質を主成分とする材料を、表1に示す厚さでそれぞれ塗布することにより、本発明のセラミックハニカム触媒担体をそれぞれ作製した(実施例1~3)。

【0022】

(実施例4)

直径： 106 mm 、長さ： 114 mm 、隔壁厚さ： 0.06 mm 、貫通孔： $140\text{ 個}/\text{cm}^2$ 、熱膨脹係数： $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であるコーゼライト製のセラミックハニカム構造体の外周壁外側全面に、表1に示す物質を主成分とする材料を、表1に示す厚さでそれぞれ塗布することにより、本発明のセラミックハニカム構造体を作製した。

50

次に、上記セラミックハニカム構造体をメタルケース内に保持材（非膨脹性セラミック繊維マット）で固定することにより、キャニング構造体とし、上記キャニング構造体の内部に、200g/リットルのウォッシュコートを用いて活性アルミナ層を被膜形成させた後、Pd触媒（貴金属量：150g/ft³）を担持することにより、セラミックハニカム触媒コンバータを製造した（実施例4）。

【0023】

【表1】

	触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料		平均塗布厚さ (μm)
	主成分	熱膨張係数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
実施例1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.1	25
実施例2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.0	20
実施例3	ムライト	5.3	30
実施例4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ +水溶性アクリル樹脂	7.1	25

※触媒（Pd-Al₂O₃）：7.3×10⁻⁶/°C

【0024】

（比較例1）

直径：106mm、長さ：114mm、隔壁厚さ：0.17mm、貫通孔：62個/cm²、熱膨脹係数：0.6×10⁻⁶/°Cであるコーゼライト製のセラミックハニカム構造体を用意した。

上記セラミックハニカム構造体の内部に、200g/リットルのウォッシュコートを用いて活性アルミナ層を被膜形成させた後、Pd触媒（貴金属量：150g/ft³）を担持することにより、セラミックハニカム触媒担体を作製した（比較例1）。

【0025】

（比較例2）

直径：106mm、長さ：114mm、隔壁厚さ：0.06mm、貫通孔：140個/cm²、熱膨脹係数：0.6×10⁻⁶/°Cであるコーゼライト製のセラミックハニカム構造体を用意した。

上記セラミックハニカム構造体の内部に、200g/リットルのウォッシュコートを用いて活性アルミナ層を被膜形成させた後、Pd触媒（貴金属量：150g/ft³）を担持することにより、セラミックハニカム触媒担体を作製した（比較例2）。

【0026】

上記のように作製したセラミックハニカム触媒担体（実施例1～3、比較例1～2）は、メタルケース内に保持材（非膨脹性セラミック繊維マット）で固定することにより、セラミックハニカム触媒コンバータとした。

【0027】

それぞれ得られた触媒コンバータ（実施例1～4、比較例1～2）について、台上エンジンを用いて耐久試験を行った。

尚、耐久試験は、加熱15分（最大温度：900°C）、冷却15分（最低温度：120°C）の工程を1サイクルとして、計500サイクル行った。

【0028】

耐久試験後、触媒コンバータからメタルケースを取り外し、実体顕微鏡を用いてセラミッ

10

20

30

40

50

クハニカム触媒担体のクラック観察を行った。
その結果を図 4 に示す。

【 0 0 2 9 】

(考察：実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 2)

図 4 の結果から、実施例 1 ～ 4 は、セラミックハニカム触媒担体 2 5 の外周壁外側全面に、触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料 5 0 として触媒の $5.3 / 7.3 \sim 8.0 / 7.3$ 倍の熱膨張率を有する材料を付着させることにより、実使用時におけるセラミックハニカム触媒担体 2 8 の外周部で発生するクラックは、全く認められなかった。
一方、比較例 1 は、セラミックハニカム触媒担体 2 5 a の外周部にわずかであるが 3 本のクラックが認められた。

10

これは、触媒が担持された外周壁内側と、触媒が担持されていない外周壁外側との熱膨張差が大きくなるからである。

また、比較例 2 のように、薄壁のセラミックハニカム触媒担体 2 5 b である場合、セラミックハニカム触媒担体 2 5 b の外周部に網の目状のクラックが数多く認められた。

更に、クラックの一部は、セラミックハニカム触媒担体 2 5 b の内部へ 2 0 m m 程度進展していることが判明した。

【 0 0 3 0 】

【 発明の効果 】

本発明のセラミックハニカム構造体、セラミックハニカム触媒担体及びこれらを用いたセラミックハニカム触媒コンバータは、実使用時におけるセラミックハニカム触媒担体の外周部で発生するクラックを防止することができるため、セラミックハニカム触媒担体の破損を確実に防止することができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明のセラミックハニカム構造体の一例を示すものであり、(a) は、概略斜視図、(b) は、正面図である。

【 図 2 】 本発明のセラミックハニカム触媒担体の一例を示すものであり、(a) は、概略斜視図、(b) は、正面図である。

【 図 3 】 セラミックハニカム触媒コンバータの一例を示す概略説明図である。

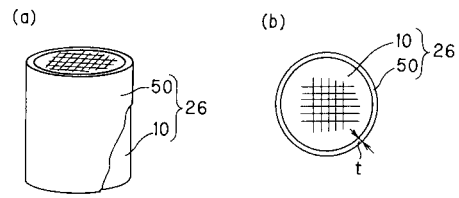
【 図 4 】 耐久試験後におけるセラミックハニカム触媒担体のクラック観察の結果を示すものであり、(a) は実施例 1 ～ 4 の場合、(b) は比較例 1 の場合、(c) は比較例 2 の場合における模式図である。

30

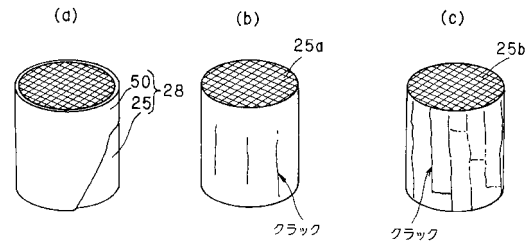
【 符号の説明 】

1 ... セラミックハニカム触媒コンバータ、 1 0 ... セラミックハニカム構造体 (セラミック担体)、 1 1 ... メタルケース、 1 3 ... 保持材、 1 7 ... コーン部、 1 8 ... フランジ、 2 5 ... 従来のセラミックハニカム触媒担体、 2 6 ... 本発明のセラミックハニカム構造体、 2 8 ... 本発明のセラミックハニカム触媒担体、 3 5 ... セラミックハニカム触媒担体 (触媒担体)、 5 0 ... 触媒とほぼ同等の熱膨張率を有する材料。

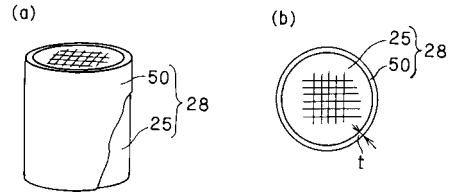
【図 1】



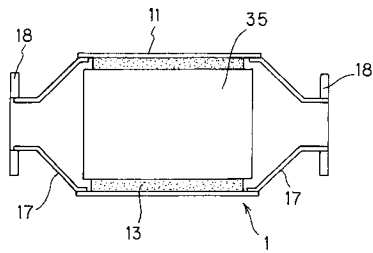
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

B01J 21/00-37/36

B01D 53/86

F01N 3/00